

METHOD FOR PRODUCING PURE TRIOXANE

Publication number: WO03097630

Publication date: 2003-11-27

Inventor: FRIESE KATRIN (DE); RAULS MATTHIAS (DE); FREYHOF REINHARD (DE); FRIESE THORSTEN (DE); ARMBRUSTER HARALD (DE); ZEINER HARTMUT (DE); EGBERS GITTA (DE); STROEFER ECKHARD (DE); HECK LUDWIG (DE); HILDENBRAND PETER (DE)

Applicant: BASF AG (DE); FRIESE KATRIN (DE); RAULS MATTHIAS (DE); FREYHOF REINHARD (DE); FRIESE THORSTEN (DE); ARMBRUSTER HARALD (DE); ZEINER HARTMUT (DE); EGBERS GITTA (DE); STROEFER ECKHARD (DE); HECK LUDWIG (DE); HILDENBRAND PETER (DE)

Classification:

- **International:** C07D323/06; C07D323/00; (IPC1-7): C07D323/06

- **European:** C07D323/06B

Application number: WO2003EP04968 20030513

Priority number(s): DE20021022163 20020517

Also published as:

 WO03097630 (A1)
 EP1509512 (A1)
 EP1509512 (A1)
 US2005176973 (A1)
 EP1509512 (A0)

[more >>](#)

Cited documents:

 EP0573850
 EP0036552

[Report a data error here](#)

Abstract of WO03097630

The invention relates to a method for producing trioxane by the trimerization of formaldehyde in an aqueous acidic solution and by subsequently separating out trioxane from a mixture (trioxane raw product) essentially consisting of trioxane, water and formaldehyde. The invention is characterized in that: a) the trioxane raw product from the trimerization is distilled; b) the trioxane is crystallized out; c) is separated out from the mother liquor; d) is subsequently melted, and; e) additional byproducts are removed by distillation.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. November 2003 (27.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/097630 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 323/06**

Lerchenweg 13, 68535 Edingen-Neckarhausen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/04968**

HILDENBRAND, Peter [DE/DE]; Heinrich-Heine-Ring
23, 76199 Karlsruhe (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Mai 2003 (13.05.2003)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität:
102 22 163 17. Mai 2002 (17.05.2002) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

Zur Erklärung der Zwei-Buchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FRIESE, Katrin** [DE/DE]; Haardtstr.20, 68163 Mannheim (DE). **RAULS, Matthias** [DE/DE]; Flossbachstr.2, 67117 Limburgerhof (DE). **FREYHOF, Reinhard** [DE/DE]; Hessheimer Str.123, 67227 Frankenthal (DE). **FRIESE, Thorsten** [DE/DE]; Haardtstrasse 20, 68163 Mannheim (DE). **ARMBRUSTER, Harald** [DE/DE]; Justus-Liebig-Str.9, 67117 Limburgerhof (DE). **ZEINER, Hartmut** [DE/DE]; Paracelsusstr.13, 67071 Ludwigshafen (DE). **EGBERS, Gitta** [DE/DE]; Weidenstr. 17, 49080 Osnabrück (DE). **STRÖFER, Eckhard** [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, 68163 Mannheim (DE). **HECK, Ludwig** [DE/DE];

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PURE TRIOXANE

A1 (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON REINEM TRIOXAN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing trioxane by the trimerization of formaldehyde in an aqueous acidic solution and by subsequently separating out trioxane from a mixture (trioxane raw product) essentially consisting of trioxane, water and formaldehyde. The invention is characterized in that: a) the trioxane raw product from the trimerization is distilled; b) the trioxane is crystallized out; c) is separated out from the mother liquor; d) is subsequently melted, and; e) additional byproducts are removed by distillation.

WO 03/097630 A1 (57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung von Trioxan durch Trimerisierung von Formaldehyd in wässriger saurer Lösung und anschließender Abtrennung von Trioxan aus einem im wesentlichen aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd bestehenden Gemisch (Trioxan-Rohprodukt), dadurch gekennzeichnet, dass man a) das Trioxan-Rohprodukt aus der Trimerisierung destilliert, b) das Trioxan auskristallisiert und c) von der Mutterlauge abtrennt sowie d) anschließend aufschmilzt und e) weitere Nebenprodukte abdestilliert.

Verfahren zur Herstellung von reinem Trioxan

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von reinem Trioxan.

Bei der Herstellung von Trioxan (s. beispielsweise DE-A 1543390) entsteht ein Gemisch, das im wesentlichen aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd besteht. Aus diesem Gemisch wird Trioxan extraktiv mit Hilfe eines Schleppmittels, wie z.B. chlorhaltige Schleppmittel wie Methylenchlorid oder Benzol abgetrennt. Weitere Bestandteile des Gemisches in untergeordneten Mengen sind in der Regel Ameisensäure, Methylal und Dimethoxydimethylether sowie Methanol und Methylformiat. In einer nachfolgenden Destillation wird das Schleppmittel zurückgewonnen und der Extraktion wieder zugeführt. Bei diesem Verfahren (siehe z.B. EP-A 583 907) müssen große Mengen Schleppmittel eingesetzt und mit hohem Energieaufwand zurückgewonnen werden. Zwangsweise anfallende Emissionen müssen aufwendig entsorgt werden, da Methylenchlorid und Benzol als gefährliche Schadstoffe eingestuft sind.

Das Extrakt wird neutralisiert; die hierbei entstehenden Salze werden ausgewaschen, da sie schon in geringen Konzentrationen die Polymerisation von Trioxan beeinflussen. In einer anschließenden Reindestillation des Extraktes werden das Extraktionsmittel und störende Nebenkomponenten abgetrennt, um ein polymerisationsfähiges Trioxan zu erhalten. Für die Aufarbeitung des wässrigen formaldehydhaltigen Raffinates, des Extraktionsmittels sowie der salzhaltigen Ablauge sind weitere Destillationsschritte erforderlich.

Die Extraktion stellt in diesem Verfahren einen besonders aufwändigen Schritt zur Reinigung von Trioxan dar und ist zudem mit dem Einsatz von aus ökologischer Sicht unerwünschten Chlorverbindungen, wie z.B. Methylenchlorid, verbunden. Hiermit sind strenge Umweltauflagen verbunden. Bei der Extraktion bleiben - je nach Extraktionsmittel - zum Teil erhebliche Mengen Trioxan in der wässrigen Phase. Hierdurch ergeben sich große Kreislaufströme. Mit dem organischen Lösungsmittel wird ein zusätzlicher Stoff in das Verfahren eingebracht. Hierdurch wird eine nachfolgende Aufarbeitung der organischen Phase erforderlich, die mit Verlusten von Trioxan verbunden ist. Die in der Extraktionsstufe enthaltenen Waschschritte benötigen darüber hinaus allein 25 % des gesamten im Verfahren eingesetzten VE-Wassers, so dass sich mit

einem Verzicht auf die Extraktion auch die aufzuarbeitenden Abwasserströme reduzieren ließen.

Aus der DE-A 350 86 68 (Hoechst AG, Frankfurt) ist die Herstellung hochreinen Trioxans aus einem wässrigen Formaldehyd/Trioxan-Gemisch durch mehrstufige Kristallisation bekannt, die zumindest teilweise als Schmelzekristallisation (Schichtkristallisation) ausgeführt wird. Eingesetzt wird hier entweder direkt das bei der Trioxan-Synthese anfallende wässrige Gemisch oder ein bereits 10 vorgereinigtes, weitgehend wasserfreies Gemisch. Nach der Lehre der Schrift ergeben sich sinnvolle Trioxan-Ausbeuten aufgrund der Lage des Eutektikums nur bei Trioxan-Konzentrationen im Ausgangsgemisch von mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 95 Gew.-%. Bei einem hohen Wassergehalt des Ausgangsgemisches (30 bis 15 50 Gew.-%) wird die erste Stufe der Kristallisation als Lösungskristallisation ausgeführt. Um eine Trioxan-Konzentration von mindestens 50 Gew.-% im Ausgangsgemisch zu erzeugen, sind nach der Synthese weitere Aufarbeitungsschritte erforderlich. Schichtkristallisationsverfahren werden häufig bei höheren Ausgangskonzentrationen des Wertproduktes (> 95 Gew.-%) eingesetzt. Um eine Trioxankonzentration von 95 Gew.-% im Ausgangsgemisch einzustellen, muss das Azeotrop Trioxan/Wasser übersprungen werden. Damit geht eine wichtige Zielsetzung der Kristallisation, nämlich 20 die Einsparung von Verfahrensschritten durch direkte Kristallisation nach dem Syntheseschritt, verbunden mit einem Überspringen des Azeotrops, verloren. Zudem sind weitere nachfolgende Behandlungen des Trioxans auch bei höherer Reinheit erforderlich, um die erforderlichen geringen Wassergehalte (< 50 ppm) für die 25 anschließende Polymerisation zu erzielen.

30

Die Trennung von Trioxan aus gasförmigen Gemischen mit Formaldehyd durch Absorption in alkoholhaltigen Flüssigkeiten und anschließender Kristallisation ist beispielsweise in den DE-A 19833620 und EP-A 976743 beschrieben. Gasförmiges Formaldehyd und Trioxan werden dabei vorzugsweise in einem ein- oder mehrwertigen Alkohol gelöst. Trioxan wird aus der Lösung entweder 35 in einer Schichtkristallisation oder in einem kontinuierlichen Suspensionsverfahren auskristallisiert und danach abgetrennt.

40 Bei einem Schichtkristallisationsverfahren wird an gekühlten Flächen Kristallisat in Form zusammenhängender, fest anhaftender Schichten ausgefroren. Die Fest/Flüssig-Trennung erfolgt durch einfaches Ablassen der Restschmelze; das gereinigte Kristallisat wird aufgeschmolzen. Hohe Reinheiten und Ausbeuten werden in der 45 Regel erst durch wiederholtes, taktweises Kristallisieren erreicht. In jeder Stufe muss dabei die Kristallisationswärme beim Ausfrieren ab- und beim anschließenden Aufschmelzen wieder zuge-

führt werden. Zusätzlich muss auch der Apparat selbst jeweils aufgeheizt und wieder abgekühlt werden. Die Trioxanausbeute bei den oben genannten Verfahren beträgt lediglich ca. 51,4 %.

5 Alternativ zur Schichtkristallisation wird in der EP-A 976 743 ein Verfahren zur Suspensionskristallisation von Trioxan beschrieben.

Bei dem im Stand der Technik beschriebenen Kristallisations-Verfahren wird gasförmiges Trioxan verarbeitet. Der Kristallisation vorgeschaltet ist zwangsläufig die Absorption des Trioxans in einer geeigneten Lösung. Zusätzliche Verfahrensschritte und Lösemittel sind jedoch -wie bereits erläutert- nicht prozeßökonomisch und somit nachteilig bei dem beschriebenen Verfahren.

15

Aus der EP-A 573 850 geht die Herstellung von polymerisationsfähigem Trioxan hoher Reinheit durch mehrstufige Kristallisation mit Additiven hervor. Durch Zugabe von Additiven (alkalische organische Verbindungen, z.B. tertiäre Amine) wird die Bildung von "Flusen", die nach mehreren Betriebsstunden bzw. Kristallisationszyklen bei hohen Trioxangehalten (> 95 Gew.-%) vermutlich durch Paraformaldehyd-Bildung entstehen können, wirksam verhindert. Die Additive werden beim Schwitzen und/oder Waschen so weit entfernt, daß sie analytisch nicht mehr nachweisbar sind und die Polymerisation des Rein-Trioxans nicht beeinträchtigen. Das für die Kristallisation eingesetzte Gemisch weist hier bereits einen Trioxangehalt von 94 Gew.-% auf. Eine zweistufige Schichtkristallisation liefert Trioxan mit einer Reinheit von 99,9 Gew.-%. Die hier beschriebene Schichtkristallisation weist die bereits oben genannten Nachteile eines hohen Energieaufwandes und der Notwendigkeit einer hohen Ausgangskonzentration an Trioxan auf.

Gemäß der EP-A 248 487 kann Polyoxymethylen aus Trioxan hergestellt werden, das nach der Synthese durch Rektifikation aufkonzentriert und dann durch Extraktion mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen aus dem wässrigen Synthesegemisch abgetrennt wird. Der Extrakt (Trioxan in organischem Exktraktionslössemittel) wird anschließend kristallisiert. Das durch Kristallisation gereinigte Trioxan wird resuspendiert und aus der Suspension heraus polymerisiert. Die Nachteile einer extraktiven Abtrennung wurden bereits oben beschrieben.

In DE 19 842 579 wird ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus flüssigen Gemischen beschrieben, bei dem das Trioxan durch Verdunsten oder Verdampfen möglichst selektiv in die Gasphase überführt und anschließend durch Abkühlung und Kondensation oder Desublimation flüssig oder fest gewonnen wird. Problematisch bei

einer Verdampfung des Trioxans bei Normaldruck ist die hohe thermische Belastung. Sinnvoll aber unökonomisch ist daher der Einsatz eines Trägergases, mit dem das Trioxan aus dem flüssigen Gemisch ausgestrippt wird. Das beschriebene Verfahren lässt für 5 die Aufarbeitung einer wasserhaltigen Trioxan-Lösung somit keine Vorteile erkennen, zumal die Trioxan-Konzentration schon vor den beiden Reinigungsschritten Verdampfung und Desublimation jenseits des Azeotrops von Trioxan und Wasser liegt und zusätzlich weitere Verfahrensschritte zur Erzeugung reinen Trioxans erforderlich 10 sind.

Aus der US 2,465,489 ist ein Verfahren zur Gewinnung von Trioxan aus wässrigen Lösungen durch Kristallisation bekannt. Die Abtrennung von Resten des Formaldehyds erfolgt durch Waschen mit 15 Methanol/Ethanol. Hierbei gehen jedoch ca. 30 % des Trioxans ebenso in Lösung, wodurch sich die Trioxanausbeute entsprechend reduziert. Nachteilig ist weiterhin auch die hohe Ausgangskonzentration von mind. ca. 50 Gew.-% an Trioxan im Gemisch, die nur durch zusätzliche vorgeschaltete Verfahrensschritte erzielt 20 werden kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung und anschließender Abtrennung des Trioxans bereit zu stellen, welches eine möglichst vollständige Gewinnung des 25 Trioxans bietet und möglichst wenig zusätzliche Lösemittel oder Verfahrensschritte erfordert sowie weniger Nebenprodukte entstehen lässt. Das erhaltene Trioxan sollte möglichst rein sein bzw. in hohen Ausbeuten erhältlich sein, wobei insbesondere der Wassergehalt möglichst gering sein soll (unterhalb 50 ppm), da die 30 Polymerisationsfähigkeit ansonsten nicht gegeben ist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Trioxan durch Trimerisierung von Formaldehyd in wässriger saurer Lösung und anschließender Abtrennung von Trioxan aus einem im wesentlichen aus 35 Trioxan, Wasser und Formaldehyd bestehenden Gemisch (Trioxan-Rohprodukt) gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- a) das Trioxan-Rohprodukt aus der Trimerisierung destilliert,
- 40 b) das Trioxan auskristallisiert und
- c) von der Mutterlauge abtrennt sowie
- d) anschließend aufschmilzt und
- 45 e) weitere Nebenprodukte abdestilliert.

Die Herstellung von Trioxan aus Formaldehyd (Trimerisierung) in Gegenwart von wässrigen sauren Lösungen ist dem Fachmann bekannt, weshalb sich weitere Angaben hierzu erübrigen.

5 Das Trioxan-Rohprodukt (Gemisch nach der Trimerisierung) enthält erfindungsgemäß Trioxangehalte von 30 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise von 35 bis 46 Gew.-% bei einem Formaldehydanteil von 15 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 18 bis 25 Gew.-% und einem Wasseranteil von 25 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 28 bis 38 Gew.-%.

10

Als Nebenprodukte aus der Trimerisierung sind in der Regel Methanol (< 5 Gew.-%), Methylformiat (< 5 Gew.-%), Methylal (< 4 Gew.-%), Ameisensäure (< 3 Gew.-%), Tetroxan (< 1 Gew.-%) und Dimethoxydimethylether (= DOE < 1 Gew.-%) im Trioxan-Rohprodukt vorhanden sowie auch höher siedende Nebenkomponenten.

20 Gemäß der erfindungsgemäßen Abtrennungs-Verfahrensweise wird zunächst in einer Stufe a) das Trioxan-Rohprodukt aus der Trimerisierung destilliert und die Leichtsieder wie Methylformiat, Methylal, Methanol, DOE sowie auch geringe Mengen an Wasser und Formaldehyd abgetrennt.

25 Die Destillation kann in einer oder in mehreren Kolonnen stattfinden. Die Kopftemperatur beträgt in der Regel > 40°C, vorzugsweise > 60 °C. Vorzugsweise wird die Destillation bei Normaldruck oder bei leichtem Überdruck bis zu 2,5 bar durchgeführt.

30 Das Sumpfprodukt enthält überwiegend nach der Stufe a) 30 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 36 bis 47 Gew.-% Trioxan, 15 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 18 bis 25 Gew.-% Formaldehyd und 25 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 28 bis 38 Gew.-% Wasser sowie geringe Anteile der bereits erwähnten Nebenprodukte.

35 Dieses Gemisch (Sumpfprodukt) wird erfindungsgemäß aus der Kolonne (bzw. den Kolonnen) ausgetragen und in geeignete Vorrichtungen für die Kristallisationsstufe b) überführt. Geeignete Vorrichtungen sind beispielsweise Kühlscheibenkristallisator, Rohrkristallisator oder Kratzkühler.

40 Die Kristallisation b) kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich oder halb-kontinuierlich, einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden. Als bevorzugte Verfahrensweise sei die kontinuierliche Kristallisation genannt, welche insbesondere einstufig durchgeführt wird. Die Stufe b) kann als Schmelze- und/ 45 oder Lösungskristallisation erfolgen.

Als eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Kristallisationsstufe b) sei beim erfindungsgemäßes Abtrennungsverfahren die Suspensionskristallisation genannt.

5 Die Temperaturen der Kristallisationsstufe b) des erfindungsgemäßes Verfahrens betragen von -10°C bis +65°C, vorzugsweise von 0 bis 40°C. Bevorzugte Abkühlraten bei der diskontinuierlichen Fahrweise betragen maximal 15 K/Stunde, insbesondere maximal 10 K/Stunde. Bei der kontinuierlichen Fahrweise stellt man 10 vorzugsweise einen Temperaturgradienten entlang des Kristallisators ein. Insbesondere bevorzugt sind bei den Verfahrensweisen Endtemperaturen von $\leq 20^\circ\text{C}$, vorzugsweise $\leq 15^\circ\text{C}$. In der Regel wird Stufe b) vorteilhaft bei Normaldruck durchgeführt, es kann aber auch unter Überdruck bis zu 2,5 bar oder Unterdruck bis zu 15 0,3 bar gearbeitet werden, wobei verfahrenstechnische Vorteile hierbei nicht zu erwarten sind.

Nach der Stufe b) des erfindungsgemäßes Verfahrens wird die Mutterlauge vom Kristallisat abgetrennt (Stufe c) und diese gegebenenfalls vorteilhafterweise destillativ aufgearbeitet zur Rückgewinnung von Formaldehyd und Trioxan. Der überwiegend formaldehydhaltige Strom aus der Destillation der Mutterlauge wird in die Trimerisierung, der überwiegend trioxanhaltige Strom in die Leichtsiederabtrennung a) zurückgeführt.

25 Geeignete Vorrichtungen für die Kristallisat-Abtrennung sind jegliche Arten von Zentrifugen z.B. Schälzentrifuge und besonders Schubzentrifuge, Bandfilter oder besonders bevorzugt Waschkolonnen. Diese sind deshalb vorteilhaft, da man Stufe c) und auch die 30 folgende Stufe d) in einer Vorrichtung durchführen kann sowie mittels einer Gegenstromwäsche das Kristallisat gegebenenfalls waschen kann.

Die Mutterlauge enthält in der Regel nach der Kristallisation maximal bis zu 20 Gew.-% Trioxan, 30 bis 40 Gew.-% Formaldehyd und 35 bis 55 Gew.-% Wasser sowie geringe Anteile an Methanol, Ameisensäure, Methylformiat, Methylal, Butandiolformal, Tetroxan.

Nach der Kristallisation b) enthält das abgetrennte Kristallisat 40 bereits > 92 Gew.-% Trioxan, 1 bis 5 Gew.-% Formaldehyd, 1 bis 7 Gew.-% Wasser sowie < 0,3 Gew.-% Schwersieder wie beispielsweise Tetroxan, TOE = Trimethoxydimethylether.

Das Kristallisat kann gegebenenfalls nach der Abtrennung c) 45 gewaschen werden. Geeignete Waschmittel sind Wasser und/oder Alkohole wie Methanol, Ethanol, 1---oder 2-Propanol. Vorzugsweise führt man die Waschung des Kristallisates bei Waschmittel-Tempe-

raturen $\leq 20^\circ\text{C}$, vorzugsweise $\leq 5^\circ\text{C}$ durch. Das volumetrische Verhältnis von Kristallisat zu Waschflüssigkeit beträgt in der Regel 1:0,5 bis 1:3, vorzugsweise 1:1.

5 Durch das Waschen mit Wasser erhöht sich der Anteil an Wasser geringfügig, während der Formaldehyd-Anteil in der Regel unter 0,5 Gew.-% sinkt. Der Gehalt an Trioxan bleibt weitestgehend konstant > 92 Gew.-%.

10 Bei einer besonders bevorzugten Abfolge der Wäsche des Kristallisates wird erst mit Wasser und anschließend mit Alkoholen, vorzugsweise Methanol, gewaschen.

Das auf diese Weise behandelte Kristallisat enthält mindestens 15 98 Gew.-% Trioxan, weniger als 0,1 Gew.-% Formaldehyd sowie $< 0,5$ Gew.-% Wasser.

Das Kristallisat wird in der anschließenden Stufe d) des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgeschmolzen.

20 Als geeignete Apparate für Stufe d) seien isolierte Behälter mit Aufschmelzkreislauf (Wärmetauscher mit Dampf oder Kondensat), der Sumpfkreislauf einer Waschkolonnen oder Sublimatoren genannt.

25 Erfindungsgemäß wird das aufgeschmolzene Kristallisat in eine oder mehrere Kolonnen eingebracht und erneut destilliert (Stufe e).

Durch die Stufe e) werden insbesondere TOE, DOE, Tetroxan und 30 Wasser abgetrennt.

Die Destillation Stufe e) wird bei einem Druck von 0,3 bis 2 bar, bevorzugt bei Normaldruck betrieben. Die Temperatur des flüssigen Zulaufs liegt unter Normaldruck bei 62°C bis 120°C . Es ist jedoch 35 auch möglich, die Kolonne mit einem ganz oder teilweise gasförmigen Zulauf (Zulauftemperatur $\geq 120^\circ\text{C}$ bei Normaldruck) zu betreiben.

Bei einer Niederdruckkolonne beträgt der Druck in der Regel bis 40 zu 0,3 bar. Bei Temperaturen von 62 bis 80°C wird der Zulauf flüssig, bei Temperaturen $> 80^\circ\text{C}$ zumindest teilweise gasförmig eingesetzt.

Die wässrige Phase (Kopfprodukt) der Reindestillation (Stufe e) kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vor die Stufe a) zurückgeführt werden, die Schwersieder aus der Stufe e) können in die Trimerisierung zweckmäßigerweise zurückgeführt werden.

5

Im Anschluß an die Reindestillation e) wird das Trioxan aus der Stufe e) ausgetragen und in den Polymerisationsprozeß überführt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind keine zusätzlichen Komponenten erforderlich. Die Abtrennung erfolgt in weniger Schritten und weitestgehend ohne Bildung weiterer Nebenprodukte. Darüberhinaus entsteht ein Produkt hoher Reinheit, welches nach der erfindungsgemäßen Fahrweise aus mindestens 99,5 Gew.-% Trioxan besteht. Der für die Polymerisation ausschlaggebende Anteil an Wasser beträgt < 50 ppm, der Gehalt an Ameisensäure < 5 ppm sowie der Gehalt an DOE < 100 ppm, sowie an TOE von 100 bis 200 ppm.

Beispiele

20 Beispiel 1:

Trimerisierung von Formaldehyd, Leichtsiederabtrennung, diskontinuierliche Kristallisation von Trioxan ohne Waschschnitt (Endtemperatur: 21°C), Reindestillation

25

Wässrige Formaldehyd-Lösung (49 Gew.-% Formaldehyd) wurde in einem Fallfilm-Verdampfer bei 68°C und 0,25 bar aufkonzentriert. Die aufkonzentrierte Formaldehyd-Lösung (63 Gew.-% Formaldehyd, 34 Gew.-% Wasser, Rest: hauptsächlich Methanol) wurde in den Sumpf der Synthesekolonne bei Normaldruck und 98°C Kopftemperatur eingespeist. Als Katalysator wurde Schwefelsäure eingesetzt. Trioxan wurde in der Kolonne zum Kopf hin auf etwa 35 Gew.-% aufkonzentriert. In einer nachgeschalteten Destillationskolonne wurden Leichtsieder abgetrennt. Der abgetrennte Leichtsiederstrom bestand aus 56 Gew.-% Methylformiat, 26 Gew.-% Methylal, 9 Gew.-% Methanol, 6 Gew.-% DOE, sowie aus geringen Mengen Wasser und Formaldehyd. Das entstandene Gemisch aus Trioxan, Formaldehyd und Wasser (35,5 Gew.-% Trioxan, 26,7 Gew.-% Formaldehyd, 36 Gew.-% Wasser, Rest: Nebenkomponenten, hauptsächlich Methanol) wurde in einem Rohrkristallisator mit Wendelrührer (Laborversion eines Kühlscheibenkristallisators, Volumen: 5 l) ausgehend von 38°C diskontinuierlich kristallisiert (Abkühlgeschwindigkeit: 3 K/h, Endtemperatur: 21°C). Das Kristallisat wurde auf einer Siebbecher-Zentrifuge bei 2000 U/min innerhalb von 3 min von der Mutterlauge abgetrennt. Das ungewaschene Kristallisat wies folgende Zusammensetzung auf: 97,3 Gew.-% Trioxan, 1,2 Gew.-% Formaldehyd, 1,4 Gew.-% Wasser, 0,1 Gew.-% Schwersieder. Das kristallisierte

Trioxan wurde in einem isolierten Behälter unter Stickstoff-Atmosphäre bei Normaldruck aufgeschmolzen und mit einer Temperatur von 95°C in eine Destillationskolonne überführt, die bei Normaldruck betrieben wurde. Trioxan wurde als dampfförmiger Seiten-
5 abzug gewonnen und anschließend kondensiert. Die Reinheit des Trioxans nach der Destillation lag bei >99,5 Gew.-% sowie < 50 ppm Wasser, < 5 ppm Ameisensäure, < 100 ppm DOE, 160 ppm TOE.

10 Beispiel 2:

Diskontinuierliche Kristallisation, Waschen mit Wasser (Endtemperatur: 10°C)

15 Ein Gemisch aus Trioxan, Formaldehyd und Wasser (35,5 Gew.-% Trioxan, 26,7 Gew.-% Formaldehyd, 36 Gew.-% Wasser) wurde analog zu dem Vorgehen in Beispiel 1 kristallisiert. Die Kristallisations-Endtemperatur betrug 10°C. Das Kristallisat wurde im Verhältnis 1:1 (volumetrisch) mit Wasser gewaschen und wies nach dem Waschen 20 eine Reinheit von 95,3 Gew.-% auf (0,2 Gew.-% Formaldehyd, 4,4 Gew.-% Wasser, 0,1 Gew.-% Schwefelsäure). Die Ausbeute an Trioxan lag bei 73 %.

Beispiel 3:

25

Kontinuierliche Kristallisation bei 10°C, ohne Waschschritt

Ein Gemisch aus Trioxan, Formaldehyd und Wasser (36,7 Gew.-% Trioxan, 26,4 Gew.-% Formaldehyd, 35,4 Gew.-% Wasser) wurde in einem 30 Rohrkristallisator mit Wendelrührer kontinuierlich bei 10°C mit einer Verweilzeit von 1 h kristallisiert. Das Kristallisat wurde auf einer Siebbecher-Zentrifuge bei 2000 U/min innerhalb von 30 s von der Mutterlauge abgetrennt. Das ungewaschene Kristallisat wies folgende Zusammensetzung auf: 94,5 Gew.-% Trioxan, 35 2,7 Gew.-% Formaldehyd, 5 Gew.-% Wasser.

Beispiel 4:

Kontinuierliche Kristallisation bei 10°C, Waschen mit Wasser

40

Ein Gemisch aus Trioxan, Formaldehyd und Wasser (36,7 Gew.-% Trioxan, 26,4 Gew.-% Formaldehyd, 35,4 Gew.-% Wasser) wurde analog zu Beispiel 3 kristallisiert, wobei jedoch eine Verweilzeit von 2 h eingestellt wurde. Das Kristallisat wurde nach der Mutterlau-45 genabtrennung im Verhältnis (volumetrisch) 1:1 mit Wasser gewaschen (Waschschritt: 30 s, Trockenschleudern: 180 s, jeweils bei 2000 U min⁻¹). Das gewaschene Kristallisat hat eine Reinheit.

10

von 92,9 Gew.-% (0,1 Gew.-% Formaldehyd, 7 Gew.-% Wasser). Der Formaldehydgehalt im Kristallisat wurde durch die Verdrängungswäsche mit Wasser deutlich reduziert. Der höhere Wassergehalt war auf anhaftendes Waschwasser zurückzuführen. Die Trioxan-Ausbeute 5 betrug 79 %.

Beispiel 5:

Kontinuierliche Kristallisation bei 10°C, Waschen mit Wasser und 10 Methanol

Ein Gemisch aus Trioxan, Formaldehyd und Wasser (36,7 Gew.-% Trioxan, 26,4 Gew.-% Formaldehyd, 35,4 Gew.-% Wasser) wurde analog zu Beispiel 4 kristallisiert. Das Kristallisat wurde nach der 15 Mutterlaugenabtrennung zweimal im Verhältnis 1:1 (volumetrisch) mit Wasser und einmal mit Methanol gewaschen (je Waschschnitt: 30 s, Trockenschleudern: 180 s, jeweils bei 2000 U min⁻¹). Das Kristallisat war anschließend nahezu formaldehyd- und wasserfrei und wies folgende Zusammensetzung auf: 99 Gew.-% Trioxan, 20 0,02 Gew.-% Formaldehyd, 0,3 Gew.-% Wasser. Durch die stärkere Auflösung von Kristallisat beim mehrfachen Waschen sank die Trioxan-Ausbeute auf 53 %.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Trioxan durch Trimerisierung von Formaldehyd in wässriger saurer Lösung und anschließender Abtrennung von Trioxan aus einem im wesentlichen aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd bestehenden Gemisch (Trioxan-Rohprodukt), dadurch gekennzeichnet, dass man
- 10 a) das Trioxan-Rohprodukt aus der Trimerisierung destilliert,
b) das Trioxan auskristallisiert und
c) von der Mutterlauge abtrennt sowie
d) anschließend aufschmilzt und
e) weitere Nebenprodukte abdestilliert.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Trioxan aus der Stufe e) austrägt und in die Polymerisation überführt.
- 25 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mutterlauge der Stufe c) zur Rückgewinnung von Formaldehyd und Trioxan destilliert.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man den überwiegend formaldehydhaltigen Strom aus der Destillation der Mutterlauge in die Trimerisierung zurückführt und den überwiegend trioxanhaltigen Strom in die Stufe a) zurückführt.
- 30 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man Stufe b) als Suspensionskristallisation ausführt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Stufe b) des Verfahrens einstufig durchführt.
- 40 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Endtemperatur von $\leq 20^{\circ}\text{C}$ bei Stufe b) des Verfahrens einstellt.

12

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das kristallisierte Trioxan nach der Abtrennung der Mutterlauge (Stufe c) wäscht und anschließend aufschmilzt (Stufe d).

5

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das kristallisierte Trioxan mit Wasser und/oder Alkoholen wäscht.

- 10 10. Verfahren nach den Ansprüchen 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das kristallisierte Trioxan bei Temperaturen von $\leq 20^{\circ}\text{C}$ wäscht.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No.

PCT/EP 03/04968

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D323/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 573 850 A (HOECHST AG) 15 December 1993 (1993-12-15) cited in the application page 2, line 47 -page 2, line 50; claims ---	1-10
A	EP 0 036 552 A (BASF AG) 30 September 1981 (1981-09-30) claims 1-5; examples 1-5 ---	1-10

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

• Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

5 August 2003

Date of mailing of the International search report

18/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmid, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/EP 03/04968

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0573850	A	15-12-1993	DE 59309233 D1 EP 0573850 A1 JP 6135957 A KR 274285 B1 US 5401859 A		04-02-1999 15-12-1993 17-05-1994 15-12-2000 28-03-1995
EP 0036552	A	30-09-1981	DE 3011335 A1 DE 3166108 D1 EP 0036552 A1 JP 1011024 B JP 1529152 C JP 56145285 A		01-10-1981 25-10-1984 30-09-1981 23-02-1989 15-11-1989 11-11-1981

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internal s Aktenzeichen
PCT/EP 03/04968A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D323/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 573 850 A (HOECHST AG) 15. Dezember 1993 (1993-12-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 47 -Seite 2, Zeile 50; Ansprüche -----	1-10
A	EP 0 036 552 A (BASF AG) 30. September 1981 (1981-09-30) Ansprüche 1-5; Beispiele 1-5 -----	1-10

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
5. August 2003	18/08/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Schmid, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat^{ional} : Aktenzeichen

PCT/EP 03/04968

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0573850	A	15-12-1993	DE	59309233 D1		04-02-1999
			EP	0573850 A1		15-12-1993
			JP	6135957 A		17-05-1994
			KR	274285 B1		15-12-2000
			US	5401859 A		28-03-1995
EP 0036552	A	30-09-1981	DE	3011335 A1		01-10-1981
			DE	3166108 D1		25-10-1984
			EP	0036552 A1		30-09-1981
			JP	1011024 B		23-02-1989
			JP	1529152 C		15-11-1989
			JP	56145285 A		11-11-1981

THIS PAGE BLANK (USPTO)